

大学化学

(下册)

南京大学化学系

一九八九年十月

09674

第六篇 主族元素化学

第十三章 S 区元素..... 3

第一节 氢..... 3

 1-1 氢在周期表中的位置和氢的同位素..... 3

 1-2 氢的制备、性质和用途..... 5

 1-3 氢化物..... 7

第二节 碱金属和碱土金属..... 9

 2-1 通性..... 9

 2-2 金属..... 14

 2-3 卤化物..... 19

 2-4 氧化物和氢氧化物..... 21

 2-5 含氧酸盐..... 26

第三节 铯离子..... 31

 习 题..... 33

第十四章 P 区元素(一)..... 34

第一节 硼族元素..... 34

 1-1 通性..... 34

 1-2 硼和铝..... 35

 一、单质..... 35

 1. 硼..... 35

 2. 铝..... 37

 二、硼的氢化物..... 38

 三、卤化物..... 42



93016996

1. 硼的卤化物.....	42
2. 铝的卤化物.....	43
四、硼和铝的含氧化合物.....	43
1. 三氧化二硼和三氧化二铝.....	43
2. 硼酸及硼酸盐.....	45
3. 硼砂.....	47
五、硼氮化合物.....	48
1. 氮化硼.....	48
2. 硼氮六环.....	48
1—3 镱、铟、铊.....	49
第二节 碳族元素.....	50
2—1 通性.....	52
2—2 碳和硅.....	52
一、单质.....	52
二、氧化物.....	53
1. 一氧化碳.....	53
2. 二氧化碳.....	55
3. 二氧化硅.....	56
三、含氧酸及其含氧酸盐.....	56
1. 碳酸及碳酸盐.....	56
2. 硅酸及其盐.....	59
2—3 锗、锡、铅.....	62
一、性质.....	62
二、锗、锡、铅的氧化物.....	63

三、锗、锡、铅的卤化物.....	63
四、锗、锡、铅的硫化物.....	64
第三节 氮族元素.....	65
3-1 通 性.....	65
3-2 氮族元素的氧化态—自由能图.....	66
3-3 氮	68
一、单 质.....	68
二、氮的氢化物.....	69
1. 氨和铵盐.....	69
2. 联氨、羟氨和氢叠氮酸.....	73
三、氮的氧化物.....	75
1. 氧化二氮 N_2O	75
2. 一氧化氮 NO	76
3. 三氧化二氮 N_2O_3	77
4. 二氧化氮 NO_2 和四氧化二氮 N_2O_4	77
5. 五氧化二氮 N_2O_5	78
四、氮的含氧酸及其盐.....	79
1. 亚硝酸及其盐.....	79
2. 硝酸及其盐.....	80
3-4 磷	84
一、单 质.....	84
二、磷的氢化物.....	85
三、磷的卤化物.....	87
四、磷的氧化物.....	88

1. 三氧化二磷	88
2. 五氧化二磷	89
五、磷的含氧酸及其盐	90
1. 次磷酸及其盐	90
2. 亚磷酸及其盐	91
3. 磷酸及其盐	92
4. 焦磷酸	94
5. 偏磷酸及其盐	94
3—5 砷、锑、铋	96
一、单质	96
二、砷、锑、铋的氢化物	96
三、砷、锑、铋的卤化物	97
四、砷、锑、铋的氧化物	97
五、砷、锑、铋的硫化物	98
习 题	101
第十五章 P区元素(二)	103
第一节 氧族元素	103
1—1 通 性	103
1—2 氧、臭氧和过氧化氢	104
一、氧	104
二、臭 氧	105
三、氧在形成化合物时的价键特征	106
四、过氧化氢	109

1-3 硫和它的化合物.....	111
一、硫在自然界中的存在状态.....	111
二、单质硫.....	112
三、硫化氢和金属硫化物.....	113
1. 硫化氢.....	113
2. 金属硫化物.....	114
四、多硫化氢和多硫化物.....	117
五、硫的卤化物.....	118
六、硫的氧化物.....	119
七、硫的含氧酸及其盐.....	121
1. 亚硫酸及其盐.....	121
2. 硫酸及其盐.....	123
3. 焦硫酸.....	124
4. 硫代硫酸钠.....	125
5. 过硫酸及其盐.....	125
6. 连硫酸及其盐.....	126
1-4 元素氢氧化物的酸碱性.....	127
一、ROH 模型.....	127
1-5 硒和碲.....	130
第二节 卤素.....	132
2-1 通性.....	132
2-2 单质.....	133
一、卤素的制备和用途.....	133
二、卤素的物理性质和化学性质.....	136

1. 物理性质.....	136
2. 化学性质.....	136
2-3 卤化氢.....	139
一、卤化氢的制备.....	139
二、卤化氢的性质.....	141
2-4 卤素含氧化合物.....	144
一、氧化物.....	144
二、含氧酸及其盐.....	146
1. 次卤酸及其盐.....	147
2. 亚卤酸及其盐.....	150
3. 卤酸及其盐.....	150
4. 高卤酸及其盐.....	151
2-5 卤化物和卤素互化物.....	154
一、卤化物.....	154
二、卤素互化物.....	156
2-6 拟卤素和拟卤化物.....	157
第三节 稀有气体.....	161
3-1 单质.....	161
一、发现史.....	161
二、存在和分离.....	162
三、性质和用途.....	164
3-2 氙的化学.....	165
一、氙的氟化物.....	166

二、氮的其它化合物	168
3-3 氮氧化物的结构	170
习 题	173

第七篇 过渡元素化学

第十六章 配位化合物	179
第一节 配位化合物的定义、组成和命名	179
1-1 配合物的定义	179
1-2 组 成	180
1-3 命 名	185
第二节 配位化合物的化学键理论	185
2-1 价键理论	186
2-2 晶体场理论	188
第三节 配位化合物的稳定性	200
3-1 稳定常数	202
3-2 影响配合物稳定性的主要因素	211
第四节 配位化合物的一些应用	216
4-1 在无机化学方面的应用	216
4-2 在分析化学中的应用	216
习 题	221

第十七章 d 区元素 (一)

第一节 钛锆铪	224
1-1 钛	224
一、存在和提取	224
二、物理化学性质	224
三、钛 (IV)	225
四、钛 (III)	229
1-2 锆和铪	230
第二节 钒铌钽	231
2-1 钒	231
一、存在和提取	231
二、化学性质	231
三、钒 (V)	231
四、钒 (IV)	233
五、钒 (III)	233
六、钒 (II)	234
第三节 铬钼钨	235
3-1 铬	235
一、存在和提取	235
二、物理化学性质	236
三、铬 (VI)	237
四、铬 (V) 和铬 (IV)	241
五、铬 (III)	242

六、铬(Ⅱ).....	244
3-2 铈和铈.....	247
一、一般特性.....	245
二、存在和提取.....	245
三、物理化学性质.....	245
四、铈(VI)和铈(VI).....	246
五、铈(V)和铈(V).....	247
六、铈(IV)和铈(IV).....	248
七、低氧化态.....	249
第四节 铈、铈、铈.....	249
4-1 铈.....	249
一、存在和提取.....	249
二、物理化学性质.....	250
三、铈(Ⅱ).....	251
四、铈(Ⅲ).....	252
五、铈(Ⅳ).....	254
六、铈(V).....	254
七、铈(VI).....	255
八、铈(VII).....	255
4-2 铈和铈.....	257
一、存在、提取、特性.....	257
二、卤化物.....	257
习题.....	259

第十八章	d区元素(二)	262
第一节	引言	262
第二节	铁	264
一、	存在和重要性	264
二、	物理化学性质	265
三、	铁(II)	265
四、	铁(III)	268
五、	铁(IV)和铁(VI)	270
第三节	钴	272
一、	存在和提取	272
二、	物理和化学性质	272
三、	钴(II)	273
四、	钴(III)	274
第四节	镍	276
一、	存在和提取	276
二、	物理化学性质	276
三、	镍(II)	277
第四节	铂系元素	280
4-1	钌铑铱的配合物	280
一、	钌铑的配合物	280
二、	铑铱的配合物	280
4-2	钯和铂的重要化合物	280

第六节	铜银金	283
5-1	铜	283
	一、存在和提取	283
	二、物理化学性质	284
	三、铜(I)	285
	四、铜(II)	286
5-2	银和金	288
	一、一般特性	288
	二、存在和提取	289
	三、化学性质	289
第七节	锌镉汞	291
6-1	锌	291
	一、存在和提取	291
	二、物理化学性质	292
	三、卤化物	292
	四、配合物	292
6-2	镉和汞	293
	一、一般特性	293
	二、镉	294
	三、汞	295
	习 题	299

第十九章 f 区元素	302
第一节 镧系元素	303
1-1 引言	303
1-2 存在和分离	305
一、存在	305
二、分离	305
1-3 金属	307
1-4 一些化合物	308
一、氢化物	308
二、碳化物	309
三、氮化物	309
四、卤化物	310
五、配合物	310
1-5 $Ln(III)$	310
一、氢氧化物	310
二、盐	310
1-6 $Ln(II)$	313
1-7 $Ln(IV)$	314
第二节 铈系元素	315
2-1 引言	313
2-2 铈系元素的一般性质	317
2-3 铈	318
2-4 钍	318
一、提取和纯化	318

二、重要化合物.....	319
2-5 铀	319
一、一般特性.....	319
二、氧化物和卤氧化物.....	320
三、卤化物.....	321
四、氢化物.....	321
五、水溶液化学.....	321
习 题.....	322

第八篇 无机定性分析

第二十章 定性分析概述和阴离子分析

第二十章 定性分析概述和阴离子分析.....	326
第一节 无机定性分析概述.....	326
1-1 无机定性分析方法.....	326
1-2 鉴定反应进行的条件.....	326
1-3 鉴定反应的灵敏度和选择性.....	327
1-4 空白试验和对照试验.....	330
1-5 系统分析和分别分析.....	331
第二节 常见阴离子分析.....	332
2-1 阴离子在溶液中的性质.....	332
2-2 阴离子分析试液的制备.....	335
2-3 阴离子分析的一般方法.....	336
第三节 阴离子的初步试验.....	337
3-1 氧化性阴离子的检出.....	337
3-2 还原性阴离子的检出.....	337
第四节 阴离子的鉴定反应.....	340
习题.....	344
第二十一章 阳离子分析.....	346
第一节 无机定性分析与化学平衡.....	346
1-1 定性分析的基础—化学平衡.....	346
1-2 第二化学反应在离子分析中的应用.....	348

第二节	阳离子系统分析.....	351
2-1	阳离子系统分析步骤.....	351
2-2	阳离子的分析分组.....	352
2-3	硫代乙酰胺与硫化氢.....	356
第三节	各组阳离子分析.....	356
3-1	阳离子第一组.....	356
3-2	阳离子第二组.....	361
3-3	阳离子第三组.....	368
3-4	阳离子第四组.....	380
3-5	阳离子第五组.....	382
习 题	387

第六篇 主族元素化学

周期表是讨论元素及其化合物的基础。如果按周期表研究一下各元素的电子结构，可以看出：最外层S和P轨道的主量子数相同，d轨道的主量子数比S和P轨道的少1，f轨道少2。在元素的原子结构中，最后一个电子填充在S能级的，这些元素就是S区元素；填充在P能级的，是P区元素；依此类推还有d区元素和f区元素。S区元素和P区元素就是主族元素，它们的原子结构是最外层不满（稀有气体最外层已填满）。d区和f区元素是过渡元素，也是副族元素，它们的原子结构是最外层和次外层以至倒数第三层（f区元素）都不满。我们这里讨论主族元素化学第七篇讨论过渡元素化学。

周期表第二周期的元素包括Li, Be, B, C, N, O, F到Ne。它们都是主族元素的第一个元素（Ne除外）。这些元素和其同族元素的性质有某种程度的相似性，但有明显差别，这是由于它们的原子中半径较小，电离能大和电负性相对较大引起的。再就是从原子结构来看，它们外层只有2S和2P轨道，没有2d轨道，因此在价壳层中最多只能容纳8个电子，从而限制了σ键的数目是4个。这也限制了第二周期元素的立体化学，也影响它们的化合物对电子给予体试剂作用的方式。例如 CCl_4 不水解， SiCl_4 却能水解。

第二周期元素具有独特性质的另一个因素是这些元素P轨道具有生成π键的能力。尤其是C, N和O原子。这些原子自身可以结合，C—O, N—O和C—N之间也容易结合生成P—P元键，因